

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-516249

(P2002-516249A)

(43)公表日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 3 C 17/34
G 0 2 B 1/11
5/28

識別記号

F I

C 0 3 C 17/34
G 0 2 B 5/28
1/10

テ-ヤ-ト^{*} (参考)

2 H 0 4 8
2 K 0 0 9
A 4 G 0 5 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2000-550797(P2000-550797)
(36) (22)出願日 平成11年5月26日(1999.5.26)
(85)翻訳文提出日 平成12年11月24日(2000.11.24)
(36)国際出願番号 PCT/EP99/03621
(87)国際公開番号 WO99/61383
(87)国際公開日 平成11年12月2日(1999.12.2)
(31)優先権主張番号 19823732.4
(32)優先日 平成10年5月27日(1998.5.27)
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), CN, CZ, JP,
KR, MX, SG, US

(71)出願人 インスティトゥート フィア ノイエ マ
テリアーリエン ゲマインニュッツィゲ
ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクタ
ハフトウンク
ドイツ国 デー-66123 ザールブリュッ
ケン イム シュタットヴァルト ゲボイ
デ 43
(72)発明者 メニッヒ マルチン
ドイツ国 デー-66287 クイエルシード
ミッテルシュトラーゼ 5
(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層光学システムを製造する方法

(57)【要約】

本発明は、多層光学システムを製造する方法に関し、該方法は次の工程：a)重合性および／または重縮合性有機表面基を含むナノスケール無機固体粒子を含有する流動性組成物のガラス製支持体への適用；b)有機架橋層の形成を伴う、固体粒子の表面基の重合および／または重縮合；c)先の組成物に異なる屈折率を生じさせる、a)に従う更なる組成物の有機架橋層への適用；d)更なる有機架橋層の形成を伴う、固体粒子の表面基の重合および／または重縮合；e)所望ならば、既に存在する有機架橋層上および／または支持体の他の表面上への更なる有機架橋層の形成を伴う、工程c)およびd)の1回以上の繰返し；およびf)多層システムの1工程による熱的高密度化、および存在する有機成分のベーキングによる除去を包含する。この様に製造された多層光学システムは、干涉フィルターおよび反射防止システムとしての使用に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多層光学システムを製造する方法であって、下記の工程：

- a)重合性および／または重縮合性有機表面基を含むナノスケール無機固体粒子を含有する流動性組成物のガラス支持体への適用；
- b)有機架橋層の形成を伴う、固体粒子の表面基の重合および／または重縮合；
- c)先の組成物に異なる屈折率を生じさせる、a)に従う更なる組成物の有機架橋層への適用；
- d)更なる有機架橋層の形成を伴う、固体粒子の表面基の重合および／または重縮合；
- e)所望ならば、既に存在する有機架橋層上および／または支持体の他の表面上の更なる有機架橋層の形成を伴う、工程c)およびd)の1回以上の繰返し；および
- f)多層システムの1工程による熱的高密度化(densification)、および存在する有機成分のベーキングによる除去、

により特徴付けられる、方法。

【請求項2】 有機架橋層の形成が、約50°Cまでの、好ましくは約30°Cまでの温度で行なわれることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 有機架橋層の形成が、光化学的重合および／または重縮合によって行なわれることを特徴とする、請求項1および2のいずれか1つに記載の方法。

【請求項4】 1工程の高密度化およびベーキングが、400～800°Cの、好ましくは400～600°Cの範囲の温度で行なわれることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1つに記載の方法。

【請求項5】 1工程の高密度化およびベーキングが、多層システムが外側から支持体の方向に内側に加熱されるように行なわれることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】 層に関する加熱速度が少なくとも100K／分であることを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 ナノスケール粒子が、金属化合物のもの、特に金属の酸化物、硫化物、セレン化物およびテルル化物、並びにそれらの混合物から選択される

ことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1つに記載の方法。

【請求項8】 ナノスケール粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 および Al_2O_3 のもの、並びにそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1つに記載の方法。

【請求項9】 重合性および／または重縮合性表面基が、(メト)アクリル、ビニル、アリルまたはエポキシ基を含む有機基から選択されることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1つに記載の方法。

【請求項10】 使用される固体粒子が、ナノスケール固体粒子の対応する表面基を用いた表面修飾によって製造されたものであることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1つに記載の方法。

【請求項11】 使用される固体粒子が、対応する重合性／重縮合性基を含む少なくとも1種の化合物を用いて製造されたものであることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1つに記載の方法。

【請求項12】 無機固体粒子が、ゾルゲル法によって製造されることを特徴とする、請求項1～11のいずれか1つに記載の方法。

【請求項13】 コーティング組成物が、3～8の範囲のpHを有することを特徴とする、請求項1～12のいずれか1つに記載の方法。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1つに記載の方法によって得ることができる、多層光学システム。

【請求項15】 請求項14に記載の多層光学システムの、干渉フィルターまたは反射防止システムとしての使用。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、1工程ベーキング法("スタックベーキング(stack baking)")による多層光学システムを製造する方法に関する。

【0002】

光学的効果を有する多層システムは、いわゆるゾルゲル法によってガラス上に製造され得る；例えば、Dislichら、DE 1941191を参照。この製造方法の原理は、対応するガラス支持体が浸漬法によってゾルでコートされ、高温で乾燥され、ベークされて高密度化(densification)を達成することである。>100°Cの温度で予め乾燥した後、浸漬により更なる層を塗布し、2層を1工程でベークすることも可能である。高温で予め乾燥することは、そうしなければ、新しいコーティングゾルによって部分的または全面的に溶解されるので、第1層に適切な化学的安全性を与えるために必要である。焼結によるそれぞれの個々の層の事前の高密度化なしに、複数の層で達成され得る層厚は、他の場合にはクラッキングが起こるので、約 $0.5\mu\text{m}$ である。加熱によって起こる収縮は、ストレス緩和によってはや散逸され得ないので、クラッキングは、既に強力な3次元架橋の多孔性システムの結果として生じる。さらに、熱処理は、各層適用後および複数層の場合に必要であり、400-500°Cの温度でのベーキングが必要になるので、該方法も複雑である。特殊な光学的適用(ブロードバンドの反射防止塗装、透熱的ミラーなど)に必要なものとしての多層システムの製造は、極めて労働密度が高く高価になる。

【0003】

W093/24424には、緩和メカニズムの組込みが、厚い層が充分に製造されるのを可能にすると示されているけれども、しかしながら、これらは、それらが四分の一波長の($\lambda/4$)層の条件を満たさないので、光学的効果を達成するために使用され得ない。

【0004】

本発明の目的は、可能な限り複雑な中間加熱工程を有さず、後で所望される光学的効果が生じるような、多層光学システムを製造することであった。

【0005】

この目的は、本発明に従い、多層光学システムを製造する方法により達成され、該システムは下記の工程を包含する：

- a)重合性および／または重縮合性有機表面基を含むナノスケール無機固体粒子を含有する流動性組成物のガラス支持体への適用；
- b)有機架橋層の形成を伴う、固体粒子の表面基の重合および／または重縮合；
- c)先の組成物に異なる屈折率を生じさせる、a)に従う更なる組成物の有機架橋層への適用；
- d)更なる有機架橋層の形成を伴う、固体粒子の表面基の重合および／または重縮合；
- e)所望ならば、既に存在する有機架橋層上および／または支持体の他の表面上の、更なる有機架橋層の形成を伴う、工程c)およびd)の1回以上の繰返し；および
- f)多層システムの1工程による熱的高密度化、および存在する有機成分のベーキングによる除去。

【0006】

重合性および／または重縮合性基でコートされたナノスケール粒子の使用は、例えば光重合を介して、非常に低温でも、化学的に安定な層を製造する可能性を生じ、このようにして、同方法により更なる層を適用する。本明細書では、全く驚くべきことに、これらの層が、10まで又はそれ以上の個々の層を有する層システムの場合であっても、クラッキングなしに高密度化され得ること、およびそれらの光学的効果が前もって正確に計算され得ることが見い出された。これは、それぞれのコーティングシステム中の無機成分の含量、適用される量(層厚)および最後の熱高密度化後に達成される屈折率によって与えられる。

【0007】

本明細書および添付の請求の範囲において、用語「ナノスケール無機固体粒子」は、200nm以下の、好ましくは100nm以下の、特に70nm以下の平均粒度(平均粒径)を有する粒子を意味するようになっている。特に好ましい粒度範囲は、5～50nmである。

【0008】

ナノスケール無機固体粒子は、任意の所望の材料からなり得るが、好ましくは

金属および特に金属化合物、例えば、ZnO、CdO、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、CeO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、La₂O₃、Fe₂O₃、Cu₂O、Ta₂O₅、Nb₂O₅、V₂O₅、MoO₃またはWO₃の
ような「必要に応じて水和された」酸化物；例えば、硫化物(例えば、CdS、ZnS
、PbSおよびAg₂S)、セレン化物(例えば、GaSe、CdSeおよびZnSe)およびテルル化
物(例えば、ZnTeまたはCdTe)のようなカルコゲニド、AgCl、AgBr、AgI、CuCl、C
uBr、CdI₂およびPbI₂のようなハロゲン化物；CdC₂またはSiCのような炭化物；Al
As、GaAsおよびGeAsのようなヒ化物；InSbのようなアンチモン化物；BN、AlN、S
i₃N₄およびTi₃N₄のような窒化物；GaP、InP、Zn₃P₂およびCd₃P₂のようなホスフ
トイド；ホスフェート、シリケート、ジルコネート、アルミネート、錫化物およ
び対応する混合酸化物(例えば、BaTiO₃およびPbTiO₃のようなペロブスカイト型
構造を有するもの)からなり得る。

【0009】

本発明に従う方法で使用されるナノスケール無機固体粒子は、好ましくは、金
属の酸化物、硫化物、セレン化物およびテルル化物、ならびにそれらの混合物で
ある。本発明に従うと、特に好ましいのは、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、ZnO、Ta₂O₅、Sn
O₂およびAl₂O₃(全ての修飾において、特にベーマイトとしてAl(OH)₃)のナノスケ
ール粒子、ならびにそれらの混合物である。

【0010】

本発明に従い使用され得るナノスケール粒子は、広い範囲の屈折率をカバーす
るので、層(单一または複数)の屈折率は、これらのナノスケール粒子の好適な選
択により、好ましい様式で所望の数値にセットされ得る。

【0011】

本発明に従い使用されるナノスケール固体粒子は、慣用されている様式で、例
えば、火炎熱分解、プラズマ法、気相縮合法、コロイド法、沈殿法、ゾルゲル法
、制御された核形成および成長法、MOCVD法および(ミクロ)エマルション法によ
って製造され得る。これらの方は、文献に詳細に記載されている。特に、例え
ば、金属(例えば、沈殿法での還元の後に)、セラミックオキシド・システム(溶
液からの沈殿による)、さらに塩様または多成分システムを使用することが可能
である。塩様または多成分システムは、半導体システムも含む。

【0012】

本発明に従い使用される重合性および／または重縮合性有機表面基を備えたナノスケール無機固体粒子の製造は、原理的に2つの方法によって、つまり、第1に、予め製造されたナノスケール無機固体粒子の表面修飾により、第2に、このタイプの重合性および／または重縮合性基を含む1種以上の化合物を用いて、これらの無機ナノスケール固体粒子の製造により、行なわれ得る。これらの2つの方法は、以下および実施例に、より詳細に記載されている。

【0013】

有機の重合性および／または重縮合性表面基は、フリーラジカル、カチオン性またはアニオン性、熱的または光化学的重合あるいは熱的または光化学的重縮合(必要な場合、好適な開始剤または触媒の存在下に)を受けることが可能である、当業者に公知の任意の所望の基であり得る。本発明に従うと、好ましいのは、(メト)アクリル、アリル、ビニルまたはエポキシ基を含む表面基であり、特に好ましいのは、(メト)アクリルおよびエポキシ基である。重縮合を受け得る基の場合、特に、ヒドロキシル、カルボキシルおよびアミノ基が言及されるべきであり、それらの援助により、ナノスケール粒子間のエーテル、エステルおよびアミド結合を得ることができる。

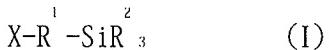
【0014】

基が重合性および／または重縮合性基を含むナノスケール粒子の表面上に存在する有機基が、比較的小さい分子量を有することも、本発明に従うと、好ましい。特に、(純粹に行機)基の分子量は、500を、好ましくは300を、特に好ましくは200を超えるべきでない。勿論、これは、これらの基を含む化合物(分子)の有意により高い分子量(例えば、1000以上)を排除しない。

【0015】

既に先に述べたように、重合性／重縮合性表面基は、原理的に、2つの方法によって提供され得る。予め製造されたナノスケール粒子の表面修飾が行なわれるならば、この目的に好適な化合物は、第1に、ナノスケール固体粒子の表面上に存在する官能基(例えば、酸化物の場合のOH基のような)と反応または少なくとも相互作用し得る1種以上の基を有する、および第2に、少なくとも1つの重合性

／重縮合性基を有する、全ての(好ましくは、低分子量)化合物である。従って、対応する化合物は、例えば、ナノスケール固体粒子の表面と共有結合およびイオン結合(塩様)または配位結合(錯体)を形成し得るが、実施例により言及され得る純粋な相互作用は、双極子-双極子相互作用、水素架橋およびファンデルワールス相互作用である。共有結合および／または配位結合の形成が、好ましい。ナノスケール無機固体粒子の表面修飾に使用され得る有機化合物の具体例は、重合性二重結合を含むアクリル酸およびメタクリル酸のような不飽和カルボン酸、 β -ジカルボニル化合物(例えば、 β -ジケトンまたは β -カルボニルカルボン酸)、エチレン性不飽和アルコールおよびアミン、アミノ酸、エポキシドなどである。本発明に従い特に好ましいこのタイプの化合物は、特に酸化物粒子の場合、重合性炭素-炭素二重結合またはエポキシド環を含む少なくとも(および好ましくは)1種の非加水分解性基を含有する加水分解縮合性シランである。このタイプのシランは、好ましくは一般式(I)：



[式中、

Xは、 $CH_2=CR^3-COO$ 、 $CH_2=CH$ またはグリシジルオキシであり、 R^3 は、水素またはメチルであり、 R^1 は、必要に応じて、互いに隣接する炭素原子を分離する1種以上のヘテロ原子基(例えば、O、SまたはNH)を含む、1~10個の、好ましくは1~6個の炭素原子を有する二価の炭化水素基であり、および基 R^2 は、同一または互いに異なって、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシおよびアルキルカルボニル基およびハロゲン原子(特に、F、Clおよび／またはBr)から選択される]を有する。

【0016】

基 R^2 は、好ましくは同一であり、ハロゲン原子、 C_{1-4} -アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシおよびブトキシ)、 C_{6-10} -アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、 C_{1-4} -アシルオキシ基(例えば、アセトキシおよびプロピオニルオキシ)および C_{2-10} -アルキルカルボニル基(例えば、アセチル)から選択される。

【0017】

特に好ましい基 R^2 は、 C_{1-4} -アルコキシ基であり、特に、メトキシおよびエトキシである。

【0018】

基 R^1 は、好ましくは、アルキレン基であり、特に、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンまたはヘキシレンのような1～6炭素原子を有するものである。 X が $CH_2=CH$ である場合、 R^1 は、好ましくはメチレンであり、この場合には、単結合でもあり得る。

【0019】

X は、好ましくは、 $CH_2=CR^3-COO$ (ここで、 R^3 は、好ましくは CH_3 である)またはグリシジルオキシである。従って、一般式(I)の特に好ましいシランは、例えば、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランのような(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルコキシラン、および例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランのようなグリシジルオキシアルキルトリアルコキシランである。

【0020】

ナノスケール無機固体粒子が、重合性／重縮合性基を含む1種以上の化合物を用いて既に製造されていた場合、次の表面修飾は、省略され得る(これは、勿論さらなる手段として可能であるけれども)。

【0021】

重合性／重縮合性表面基を含むナノスケール無機固体粒子のin-situ製造は、下記で、 SiO_2 粒子の実施例を用いて説明される。この目的のために、 SiO_2 粒子は、例えば、少なくとも1種の重合性／重縮合性基を含む少なくとも1種の加水分解重縮合性シランを用いて、ゾルゲル法によって製造され得る。このタイプの好適なシランは、例えば、既に先に記載された一般式(I)のシランである。これらのシランは、好ましくは、単独で又は一般式(II)：



[式中、 R^2 は、上記のように定義される]の好適なシランと組合せて、使用される。上記の一般式(II)の好ましいシランは、テトラメトキシシランおよびテトラエ

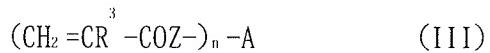
トキシシランである。

【0022】

一般式(II)のシランに加えて又は代替物として、他のシラン、例えば、メチル-またはフェニルトリアルコキシシランのような、いかなる官能基も含まない(非加水分解性)炭化水素基を含むものを使用することも、勿論可能である。

【0023】

本発明に従う方法で使用される組成物は、いまだ流動性である材料の形態(懸濁液)である。この材料の液体成分は、例えば、水および/または(好ましくは、水混和性)有機溶媒および/または化合物から構成され、それはナノスケール粒子の製造またはそれらの表面修飾の間に使用または形成された(例えば、アルコキシシランの場合のアルコール)ものである。更に使用される任意の好適な有機溶媒は、例えば、アルコール、エーテル、ケトン、エステル、アミドなどである。しかしながら、流動性材料の(更なる)成分は、例えば、ナノスケール粒子の表面に存在する重合性/重縮合性基と反応(重合または重縮合)し得る少なくとも1種の基を含む、少なくとも1種のモノマーまたはオリゴマー1種でもあり得る。言及され得るそのような種の例は、例えば、アクリレート、メタクリレート、ステレン、酢酸ビニルおよび塩化ビニルのような、重合性二重結合を含むモノマーである。1を超える重合性結合を含む好ましいモノマー化合物は、特に、一般式(II)；



[式中、

n=2、3または4、好ましくは2または3、特に2；

Z=0またはNH、好ましくは0；

R³=HまたはCH₃；

A=2～30個の、特に2～20個の炭素原子を有するn価の炭化水素基、それは1種以上のヘテロ原子基を含み得、それぞれ2つの隣接する炭素原子間に位置している(そのようなヘテロ原子基の例は、O、S、NH、NR(R=炭化水素基)、好ましくは0である)]のものである。

【0024】

炭化水素基Aは、さらに1種以上の置換基を含み得、該置換基は、好ましくは、ハロゲン(特に、F、Clおよび/またはBr)、アルコキシ(特に、 C_{1-4} -アルコキシ)、ヒドロキシリ、必要に応じて置換されたアミノ、 NO_2 、 $OCOR$ 、 COR ($R = C_{1-6}$ -アルキルまたはフェニル)から選択される。しかしながら、基Aは、好ましくは非置換であるか、或いはハロゲンおよび/またはヒドロキシリで置換されている。

【0025】

本発明の1つの実施態様では、Aは、脂肪族ジオール、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコールまたは必要に応じてアルコキシ化された(例えば、エトキシ化)ビスフェノール(例えば、ビスフェノールA)から誘導される。

【0026】

1を超える二重結合を含む他の好適な化合物は、例えば、アリル(メト)アクリレート、ジビニルベンゼンおよびジアリルフタレートである。同様に、例えば、2以上のエポキシド基を含む化合物(エポキシド含有表面基の使用の場合)、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルまたは或いは、エポキシド基を含有する加水分解性シランの(オリゴマー性)プレ縮合物(例えば、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)を使用することが可能である。

【0027】

本発明に従い使用されるコーティング組成物中の有機成分の割合は、好ましくは、固体分含量に基づき、20重量%以下である。それは、例えば、高い屈折率の層に関しては5重量%であり、例えば、低い屈折率の層に関しては15重量%であり得る。

【0028】

本発明に従い使用されるコーティング組成物は、 ≥ 3 の、特に好ましくは ≥ 4 のpHを有する。一般に、pHは、中性領域において、約8まで、好ましくは約7.5までである。

【0029】

本発明に従う方法の工程a)では、コーティング組成物をガラス支持体に適用して、これを全面的または部分的にコートする。この目的に好適であるコーティン

グ方法は、当業者に公知の慣用されている方法である。その例は、浸漬、スプレー、ナイフ塗布、スプレッディング、はけ塗り又はスピンドティングである。

【0030】

支持体に適用する前に、流動性材料は、例えば、溶媒の添加または揮発性成分(特に、既に存在する溶媒)の蒸発によって、好適な粘度にセットされ得る。

【0031】

流動性材料の適用前に、支持体は、必要な場合、前処理(例えば、洗浄、脱脂など)に供され得る。

【0032】

本発明に従う方法の工程b)では、ナノスケール無機固体粒子の重合性／重縮合性表面基(および、適切な場合、更に使用されるモノマーまたはオリゴマー種の重合性／重縮合性基)の重合および／または重縮合が、行われる。この重合／重縮合は、当業者に慣用されている様式で行われ得る。好適な方法の例は、熱的、光化学的(例えば、UV照射を用いて)、電子ビーム硬化、レーザー硬化、室温硬化などである。必要な場合、このタイプの重合／重縮合は、好適な触媒または開始剤の存在下に行われ、それは、支持体にそれを適用する直前に、一番最後に、流動性材料に加えられる。

【0033】

好適な開始剤／開始剤システムは、当業者に公知の全ての慣用されている開始剤／開始剤システムであり、フリーラジカル光開始剤、フリーラジカル熱開始剤、カチオン性光開始剤、カチオン性熱開始剤および任意のそれらの組合せを含む。

【0034】

使用され得るフリーラジカル光開始剤の具体例は、Irgacure(登録商標)184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、Irgacure(登録商標)500(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン)、およびCiba-Geigy社から入手されるIrgacure(登録商標)タイプの他の光開始剤；Darocur(登録商標)1173、1116、1398、1174および1020(Merck社から入手される)；ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサント

ン、ベンゾイン、4,4'-ジメトキシベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1,1,1-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンおよびジベンゾスベロンである。

【0035】

フリーラジカル熱開始剤の例は、就中、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカーボネート、アルキルペルエステル、アルキルペルオキシド、ペルケタール、ケトンペルオキシドおよびアルキルヒドロペルオキシドの形態である有機ペルオキシド、並びにアゾ化合物である。本明細書で言及され得る具体例は、特に、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾエートおよびアゾビスイソブチロニトリルである。

【0036】

カチオン性光開始剤の例は、Cyracure(登録商標)UVI-6974であるが、好ましいカチオン性熱開始剤は、1-メチルイミダゾールである。

【0037】

これらの開始剤は、当業者に公知の通常の量で使用される(コーティング組成物のトータル固形分含量に基づき、好ましくは0.01-5重量%、特に0.1-2重量%)。特定の状況では、例えば、電子ビームまたはレーザー硬化の場合には、開始剤を完全に不要にすることも勿論可能である。

【0038】

本発明による方法の工程b)の重合/重縮合は、好ましくは、熱または照射(特に、UV光を用いて)により為される。特に好ましいのは、光化学的な重合/重縮合または熱および光化学的な重合/重縮合の組合せである。

【0039】

重合/重縮合に先んじて、支持体に適用された層から、更なる揮発性の非重合性/非重縮合性化合物が除去され得る。しかしながら、揮発性成分の該除去は、代替的または付加的に、重合/重縮合の段階またはその後に、それぞれ行われ得る。

【0040】

下記で、本発明による代表的な方法が、実施例により概説され、所与の数値範

囲および手順は、使用される特定の材料に関係なく一般的な有効性を有する。

【0041】

例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 または他の酸化物または硫化物材料のナノスケール粒子(粒度30–100 nm、好ましくは40–70 nm)は、溶媒中に(例えば、メタノール、エタノール、またはプロパノールのような低級アルコール中に)1~20重量%、好ましくは5~15重量%の濃度で分散され、重合性/重縮合性基を含む表面修飾剤は、(トータル固体分含量に基づき)好ましくは2~25重量%、特に4~15重量%の量で添加される。例えば、シランの使用の場合、表面修飾は、室温で数時間攪拌することによって為され得る。その後で、所望ならば、重合性/重縮合性基を含む、該表面修飾剤および表面基と相溶性のモノマー性またはオリゴマー性材料が、(トータル固体分含量に基づき) 20重量%まで、好ましくは4~15重量%の量で添加され得る。

【0042】

溶媒を添加または除去して粘度を調節した後、1種以上的好適な開始剤(トータル固体分含量に基づき、例えば、0.01~5重量%それぞれの量で)、および所望ならば他の慣用されている添加剤を、加える。

【0043】

続いて、層厚が、50~200nm、好ましくは100~150nmの範囲で達成されるよう、所望の屈折率および適用領域に応じて適用速度を一般に選択しながら、コーティング組成物を支持体に塗布する。

【0044】

その後の重合／重縮合(架橋)を比較的低温で、好ましくは10~50°Cの、特に10~30°Cの範囲の温度、特に好ましくは室温で行なう。

【0045】

反応時間を最小にするために、好ましくは光重合を行なう；この場合、任意の所望の光源、特にUV光放出源(例えば、水銀ランプ、キセノンランプ、レーザー光など)が、使用され得る。

【0046】

所望の多層システムが得られるまで、1種以上の更なる層を、記載された様式

で、得られた有機架橋層に適用する。最終(最外)層の場合、別の架橋工程はもはや必要でないが、その代わり、これは、後続のシーリングおよびベーキング工程f)で直接に起こり得る。

【0047】

工程f)では、多層システムは、400~800°Cの、好ましくは400~600°Cの、特に400~500°Cの温度で、例えば、1分~1時間この温度を保ちながら加熱される。有機(炭素含有)成分の完全な除去は、クラッキングまたは他の欠陥が起こることなく、このようにして行なわれる。

【0048】

この目的のために、工程f)における高密度化およびベーキングは、多層システムが外側から支持体の方向に内側に加熱されるように行われるのが好ましい。これは、システムの内部に存在する有機成分が、予備加熱された外層を通して逃げるので可能にする。同じ理由から、層は、好ましくは、少なくとも100K/分の加熱速度で加熱される。

【0049】

本発明に従い製造される多層光学システムは、例えば、下記の用途のための干涉および反射防止システムとして、好適である：

光学フィルター：メガネ産業、ディスプレー、ディスプレースクリーン、半導体レーザー、マイクロレンズコーティング、太陽電池、損傷耐性レーザー層、バンドパスフィルター、反射防止フィルター、吸収フィルターおよびビームスプリッターの領域における反射防止および反射フィルター。

【0050】

ホログラフィック層：光偏向システム(light deflection system)、情報蓄積、レーザーカップラー、導波管、装飾および建築。

【0051】

エンボス層：ブルームシステム、検出器分野におけるフォーカシング、フラットパネルディスプレースクリーンの照明、フォトコピア中の画像、ファイバーオプチックス(光誘導)。

【0052】

リソグラフィー：導波管、格子、ピンホール、回折格子(点格子)のような微小光学エレメントの製造、およびディスプレー技術、ファイバーチップカップリング、および画像化オプチックスの領域。

【0053】

下記の実施例は、本発明の更なる説明に寄与し、限定的特徴を有しない。

【0054】

コーティングゾルの調製

実施例1

高屈折率の層を製造するためのゾルの合成

100gのイソプロパノールを、18gのメタクリル酸および1.348gの二重蒸留H₂Oと混合する。混合物を10分間攪拌した後、13.813gのテトライソプロピルオルトチタネートを、攪拌しながらゆっくり滴下する。混合物を、15分間攪拌した後、10gの2-イソプロポキシエタノールを加える。その後、混合物を、25℃で24時間攪拌する。表面修飾されたTiO₂ナノ粒子の透明な凝集物を含まないゾルが得られる。

【0055】

0.08gのIrgacure184(Ciba-Geigy)および0.02gの1-メチルイミダゾールをゾルに加える；激しく攪拌後、混合物を濾過し、続いて、コーティング材料として使用され得る。

【0056】

実施例2

低屈折率の層を製造するためのゾルの合成

31.388gのTEOSを、20.264gのエタノールと混合する。並行して、20.264gのエタノール、0.9mlの4M HClおよび22.275gの二重蒸留H₂Oを混合する。次に、2つの混合物を合せる。TEOSゾルは、約10分後に使用され得る。12.1gのメタクリル酸を、攪拌しながら加える。続いて、反応混合物を、25℃で2時間攪拌する。表面修飾されたSiO₂ナノ粒子の透明な凝集物を含まないゾルが得られる。

【0057】

2つのゾルを、SiO₂またはTiO₂の所望の固形分含量に従い混合し、イソプロパ

ノールを用いて希釈をセットする。さらに、トータル重量の0.45%の流動調節剤(Byk 306)を混合物に加える。0.08gのIrgacure184(Ciba-Geigy)および0.02gの1-メチルイミダゾールを、ゾルに加える。激しく攪拌後、混合物を濾過し、続いて、コーティング材料として使用され得る。

【0058】

実施例3

高屈折率の層を製造するためのゾルの合成

0.663gのリン酸トリブチルを、実施例1に記載されるように調製された28.95gのTiO₂ゾルに加え、混合物を3時間攪拌する。その後、30gの2-イソプロポキシエタノール中、0.4gの蒸留したγ-グリシジルプロピルトリメトキシシラン(GPTS)溶液を、該ゾルに100°Cで滴下する。1時間後、バッヂを室温に冷却し、0.3gの加水分解されたGPTSを加える。GPTS加水分解を行なうために、2.70gの0.1N HCl溶液を23.63gのGPTS(蒸留)に加え、混合物を24時間攪拌する。続いて、低分子量反応産物を、3mbar、25°Cで蒸留して除去する。混合物を15分間攪拌した後、バッヂを3mbarの減圧下に蒸留し、その後、120gの2-イソプロポキシエタノールで希釈する。透明な凝集物を含まないゾルが得られる。

【0059】

実施例4

低屈折率の層を製造するためのゾルの合成

0.96gの0.1N HCl溶液を、11.81gのGPTS(蒸留)および4.15gのテトラエトキシシラン(TEOS)の混合物に、加水分解および縮合のために加える。続いて、反応混合物を、20°Cで24時間攪拌し、その後、低分子量成分を3mbarで真空蒸留で除去する。その後、残った反応生成物を、溶媒として22gのイソプロポキシエタノールで希釈する。0.08gのIrgacure184(Ciba-Geigy)および0.02gの1-メチルイミダゾールを、ゾルに加える。激しく攪拌後、混合物を濾過し、その後、コーティング材料として使用され得る。

【0060】

干渉層パッケージの製造

実施例5

ガラス上での2層の反射防止コーティング(四分の一波長TiO₂および四分の一
波長SiO₂)の製造

ガラスのシートを清浄にし、続いて、実施例1からのゾルを用い浸漬コーティング(引張り速度2.5mm/s)でコートし、その後、ベルト速度2m/分および450mW/cm²のUV照射力のUVドライヤー(Belltron)により乾燥する。その後、シートを、実施例2からのゾルを用い、引張り速度3.2mm/sで浸漬コートする。

【0061】

続いて、二重コートされたシートを、450°Cで予熱したオーブンに直接入れ、そこに10分間放置する。最後に、シートをオーブンから取り除き、空气中で室温に冷却する。シートは、図1に示される反射スペクトルを有する反射防止コーティングを有する。波長560nmで反射最小値0%を有するVフィルターが、明らかである。

【0062】

実施例6

ガラス上での3層の反射防止コーティングの製造

実施例1からのコーティングゾルを、実施例2からのコーティングゾルと、重量(固形分)比1:0.7%で激しく混合する。ガラスのシートを、このゾル混合物を用いて、引張り速度2.7mm/sで浸漬法によりコートし、実施例5と同様にUV光で硬化する。第2層に関するコーティングゾルを調製するために、実施例1からのゾルと重量(固形分)比1:0.85%で混合し、続いて、シートを引張り速度2.85mm/sで浸漬コートし、その後、実施例5と同様にUV光を用い硬化する。次の工程で、シートを、実施例2からのゾルを用いて、引張り速度3.6mm/sで浸漬コートする。

【0063】

続いて、三重コートされたシートを、450°Cに予熱されたオーブンに直接入れ、そこに10分間放置する。最後に、シートをオーブンから取り除き、空气中で室温に冷却する。シートは、今や、図2に示される反射スペクトルを有する反射防止コーティングを有する。UVにさらした後の反射スペクトルが、3-層構造に代表的であるWフィルター形を有することが見られ得る。1工程ベーキングは、380~610nmのスペクトル領域を通して、残留反射≤2%の反射最小値を生じる。450~5

60nmの範囲では、反射は、1%未満であり、および0%反射は500nmで達成される。測定された曲線は、シミュレーションにより計算された曲線と非常に良く一致する。

【0064】

実施例7

5層の反射防止コーティングの製造

ガラスのシートを通常の方法で清浄にし、先ず実施例1からのゾルを用いて、引張り速度1.2mm/sで浸漬コートし、そして直ちに、(実施例5と同様に)UVを用いて硬化する。続いて、シートを、実施例2からのゾルを用い引張り速度2.45mm/sで浸漬コートし、再度UVにより硬化する。次に、シートを、実施例1からのゾルを用い引張り速度1.2mm/sで浸漬コートし、UVで硬化する。続いて、シートを、実施例2からのゾルを用い、引張り速度2.45mm/sで浸漬コートする。次に、実施例1からのゾルによるコーティングを、引張り速度1.2mm/sで再度適用する。

【0065】

次に、五重コートされたシートを、450°Cに予熱したオーブンに直接に入れ、そこに10分間放置する。最後に、シートをオーブンから取り除き、空気中で室温に冷却する。シートは、それぞれの側に5つの個々の層を有する干渉フィルターを示し、図3に示される透過スペクトルを有する。620nm～900nmの範囲の波長に関するバンドパスフィルターが、明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

反射スペクトルを示す。

【図2】

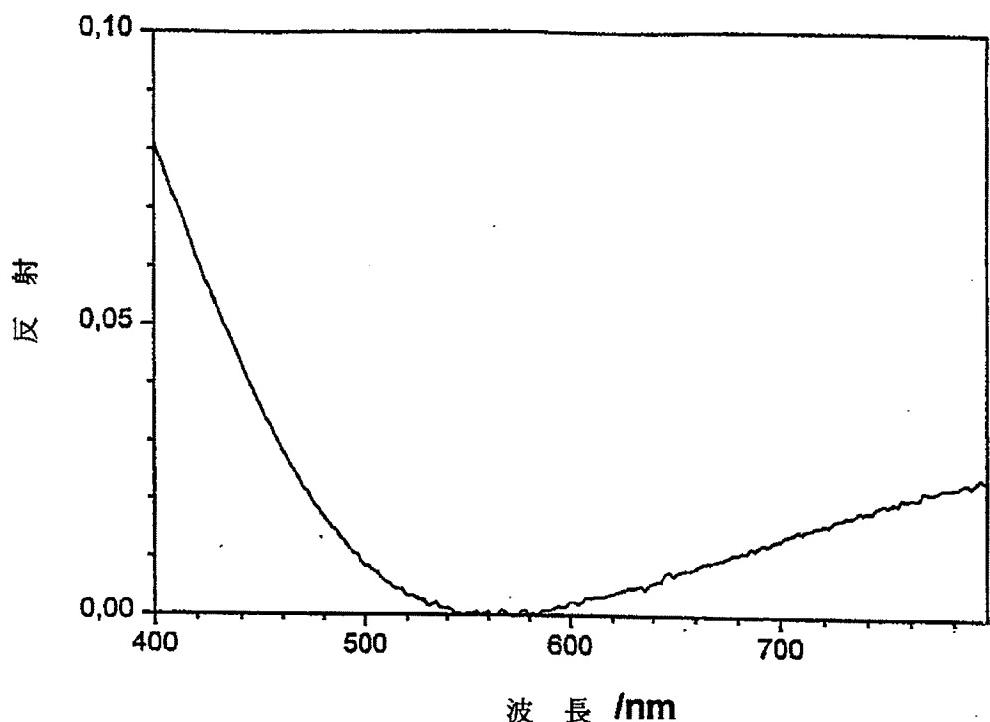
反射スペクトルを示す。

【図3】

透過スペクトルを示す。

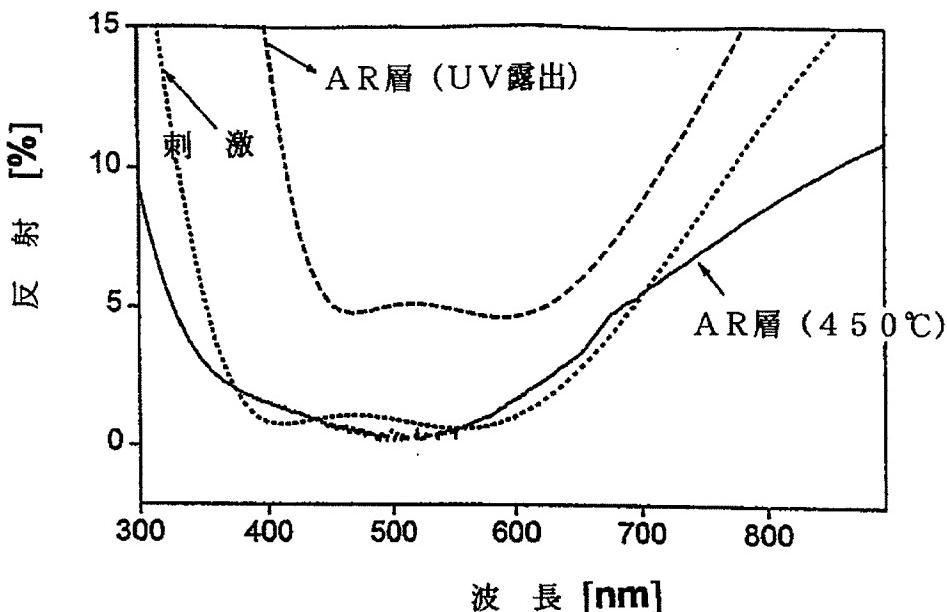
【図1】

Fig. 1



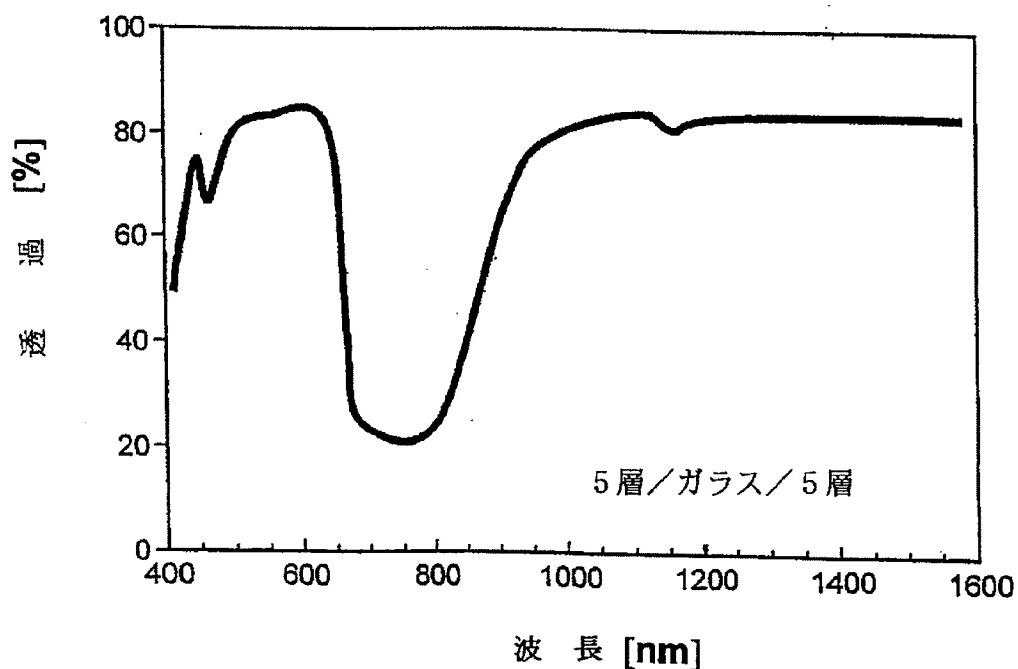
【図2】

Fig. 2



【図3】

Fig. 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 C03C17/34 G02B1/11		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C03C G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>OLIVEIRA P W ET AL: "Generation of wet-chemical AR-coatings on plastic substrates by the use of polymerizable nanoparticles" SOL-GEL OPTICS IV, SAN DIEGO, CA, USA, 30 JULY-1 AUG. 1997, vol. 3136, pages 452-461, XP002116196 Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1997, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng, USA ISSN: 0277-786X page 452 -page 453 page 460</p> <p>—/— —/—</p>	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
22 September 1999	06/10/1999	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
1 European Patent Office, P.O. 5818 Patenlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bommel, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No
PCT/EP 99/03621

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 98 51747 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MUELLER PETER (DE); SEPEUR STEFAN (DE);) 19 November 1998 (1998-11-19) page 16, line 15 - line 16; claims ----	1-15
A	DE 196 13 645 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 9 October 1997 (1997-10-09) claims -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/03621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9851747 A	19-11-1998	DE	19719948 A	19-11-1998
		DE	19746885 A	24-06-1999
		AU	7654598 A	08-12-1998
DE 19613645 A	09-10-1997	CN	1214773 A	21-04-1999
		WO	9738333 A	16-10-1997
		EP	0891565 A	20-01-1999

フロントページの続き

(72)発明者 オリベイラ ペーター ヴェー。
ドイツ国 デー-66111 ザールブリュッ
ケン ナウヴィーゼル シュトラーセ 40
(72)発明者 シュミット ヘルムート
ドイツ国 デー-66130 ザールブリュッ
ケン-ギュディンゲン イム ケニッヒ
スフェルト 29
Fターム(参考) 2H048 GA04 GA24 GA33
2K009 AA05 AA08 CC03 CC09 CC24
CC33 CC42 DD02
4G059 AA11 AC04 AC05 AC07 GA01
GA02 GA04 GA12